

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日

2002年7月4日 (04.07.2002)

PCT

(10)国際公開番号

WO 02/052654 A1

(51)国際特許分類:

H01L 31/04

[JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 Okayama (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP01/11381

(22)国際出願日:

2001年12月25日 (25.12.2001)

(72)発明者: および

発明者/出願人(米国についてのみ): 松井文雄 (MATSUI,Fumio) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 小山俊樹 (KOYAMA,Toshiki) [JP/JP]; 〒386-0003 長野県上田市上野349番地6号 Nagano (JP). 谷口彬雄 (TANIGUCHI,Yoshio) [JP/JP]; 〒386-0012 長野県上田市中央3丁目14番2号 Nagano (JP). 見手倉裕文 (MITEKURA,Hirofumi) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 矢野賢太郎 (YANO,Kentaro) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 大高秀夫 (OHTAKA,Hideo) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP).

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2000-396080

2000年12月26日 (26.12.2000) JP

特願2000-396181

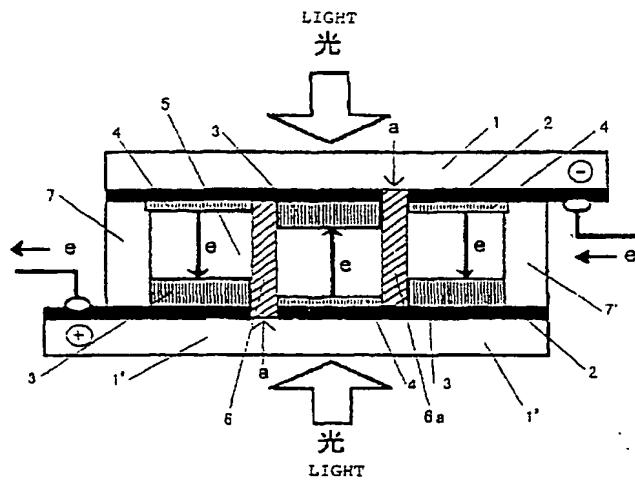
2000年12月26日 (26.12.2000) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO)

[続葉有]

(54)Title: SOLAR CELL

(54)発明の名称: 太陽電池



WO 02/052654 A1

(57)Abstract: A solar cell and the application thereof; the solar cell capable of providing an excellent suitability for industrial working and being easily manufactured at a low cost, comprising a transparent conductive film layer district insulatedly divided into at least two parts disposed on a pair of substrates, and a semiconductor layer stackingly disposed in a part of at least one transparent conductive film district positioned on the same substrate, wherein a transparent conductive film layer and the semiconductor layer positioned in the same transparent film layer district disposed on one substrate are disposed so as to be opposed to the semiconductor layer positioned in the transparent conductive layer district disposed on the other substrate and the transparent conductive film layer positioned in the other transparent conductive film layer district different from the transparent conductive film layer district disposed on the substrate having the other semiconductor layer positioned thereon, respectively.

[続葉有]



(81) 指定国(国内): JP, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

(57) 要約:

工業的加工適正の優れた低成本で容易に製造することのできる太陽電池とその用途を提供することを課題とし、一対の基板上にそれぞれ少なくとも2つの区画に絶縁区分された透明導電膜層区画を配置し、同一基板上に位置する少なくとも1区画の透明導電膜層区画上に半導体層を部分的に積層配置し、一方の基板上に配置した同一の透明導電膜層区画上に位置する透明導電膜層と半導体層が、他方の基板上に配置した透明導電膜層区画上に位置する半導体層と、この他方の半導体層が位置する基板上に配置した前記透明導電膜層区画とは異なる他の透明導電膜層区画上に位置する透明導電膜層とそれぞれ対向するように配置してなる太陽電池とその用途を確立することにより前記課題を解決する。

明細書

太陽電池

5 技術分野

本発明は、新規な太陽電池とその用途に関し、より詳細には、工業的加工適性の優れた低成本で容易に製造することのできる太陽電池とその用途に関する。

10 背景技術

近年、太陽電池の開発は、光エネルギー変換効率、耐久性、動作安定性の向上を目指して、種々の角度から精力的に研究が進められている。具体的には、ユニットセルを直列乃至並列接続して、太陽電池の電圧、電流を向上させる工夫や、光を有効活用するために、対を為す何れか一方の基板上に反射層を配置するなどの工夫が為されている。しかしながら、これらの研究は、太陽電池を実用化する上で問題となる製造のし易さや、製造コストは二の次とされていた。したがって、仮に、光エネルギー変換効率、耐久性、動作安定性の優れた太陽電池が開発されたとしても、その製造のし易さ、製造コストの面から、その実用化が困難な場合が多々あった。

斯かる状況下、光エネルギー変換効率、耐久性、動作安定性を維持しつつ、より製造し易く、低成本で工業的に製造し得る太陽電池が鶴首されていた。

本発明の目的は、光エネルギー変換効率、耐久性、動作安定性を維持しつつ、工業的に容易かつ低成本で製造し得る太陽電池を提供することにある。

発明の開示

本発明者等は、前記課題を解決することを目的とし、一対の基板上にそれぞれ少なくとも2つの区画に絶縁区分された透明導電膜層区画を配置し、同一基板上に位置する少なくとも1区画の透明導電膜層区画上に半導体層を部分的に積層配置し、一方の基板上に配置した同一の透明導電膜層区画上に位置する透明導電膜層と半導体層が、他方の基板上に配置した透明導電膜層区画上に位置する半導体層と、この他方の半導体層が位置する基板上に配置した前記透明導電膜層区画とは異なる他の透明導電膜層区画上に位置する透明導電膜層とそれぞれ対向するように配置してなる太陽電池により前記課題を解決した。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の太陽電池の一例を示す図である。

第2図は、本発明の太陽電池の他の一例を示す図である。

第3図は、本発明の太陽電池の他の一例を示す図である。

第4図は、従来の太陽電池の一例を示す図である。

第5図は、本発明の太陽電池の他の一例を示す図である。

第6図は、本発明の太陽電池の他の一例を示す図である。

20 符号の説明

1、1'.....基板

2.....透明導電膜層

3、3a、3b、3c...半導体層

4.....電極層

25 5.....電解層

6、6a、6b、6c、6d、6e、6f、6g...絶縁性隔壁

- 7、7'.....スペーサー
- 8.....導電性材料
- a、a1~a14、b1~b18...透明導電膜層切除部位
- A(b)、A(c)、B(c)....電極層
- 5 A(d)、B(d)、B(e)....半導体層
- f1~f4.....電解液注入孔

発明を実施するための最良の形態

本発明の太陽電池について説明すると、本発明の太陽電池に用いる基板としては、斯界において通常用いられるガラス、プラスチック、ポリエスティル、ポリカーボネートなどの適度な強度を有し、かつ、電解層を安定に保持し得る材料からなる基板であれば何でも用いることができる。中でも、光を効率的に透過し得る材料からなる透明性基板が好適に用いられる。

15 本発明で用いる透明導電膜としては、酸化錫、フッ素ドープした酸化錫、酸化インジウム、酸化銅をドープした酸化インジウム、アンチモンをドープした酸化錫、アルミニウムをドープした酸化亜鉛など、全光線透過率が70%以上、好ましくは、90%以上で、表面抵抗が比較的低いものが好適に用いられる。本発明で用いる半導体層としては、半導体粒子を用いて製造し得る半導体層である限り、その材料及び製法は特に制限されず、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 SnO_2 、 WO_3 、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 In_2O_3 、 CdS 、 $GaAs$ 、 InP 、 $AlGaAs$ 、 $CdTe$ 、 Cu_2S 、 $CuInSe_2$ 、及び $CuInS_2$ 等から選ばれる一種又は二種以上の材料からなる半導体粒子からなる半導体層を好適に用いることができる。前記半導体層を製造する際しては、光エネルギー変換効率を高める目的で、光増感色素を担持させた半導体層が好適に用いられる。前記光増感色素とし

ては、可視光領域、赤外光領域、及び／又は紫外光領域の光を吸収して半導体を励起するものであれば何でも使用でき、有機色素や金属錯体等を例示できる。有機色素の具体例としては、NK1194、NK207
1、NK2426、NK2501、NK3422、などのシアニン系色素（何れも（株）
5 林原生物化学研究所製）、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、
ポリクロロ銅フタロシアニン、モノクロロ銅フタロシアニン、ポリブロモ銅フタロ
シアニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、鉄フタロシアニン
、錫フタロシアニン、C.I. ピグメントブルー16、及び本出願人と同じ出願
10 人による国際特許出願第PCT/JP00/02349号明細書に示された
シアニン系色素、フタロシアニン系色素、メロシアニン系色素、及びナフタ
ロシアニン系色素等のポリメテン系色素及びそれらの誘導体を例示でき
る。更に、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ローダミン12
3、ローダミン6G、エリスロシンB、ジクロロフルオレセイン、フルオレシン、ア
ミノピロガロール、ウラニン、4, 5, 6, 7-テトラクロロフルオレセイン、フル
15 オレセインアミンI、フルオレセインアミンII、及びジプロムフルオレセイン等の
キサンテン系色素、マラカイトグリーン及びクリスタルバイオレット等のトリフ
エニルメタン系色素及びそれらの誘導体、更には、ピレン、メチレンブルー
、チオニン、クマリン343、4-トリフルオロメテル-7-ジメチルアミノクマリ
ン等のクマリン又はクマリン骨格を有する化合物及びそれらの誘導体、モ
20 ダントブルー29、エリオクロムシアニンR、アウリントリカルボン酸、ナフトクロ
ムグリーン、及びそれらの誘導体を例示できる。更に、前記有機色素に
加えて、カーボンブラック等の無機色素、C.I. ディスパースイエロー7、C
. I. ソルベントレッド23、C.I. ピグメントブルー25、C.I. ピグメントレッド4
1、C.I. アシッドレッド52、C.I. ベーシックレッド3、ディスパースジアゾブラ
25 ックロ、パーマネントレッド4R、ジニトロアニリンオレンジ、パーマネントレッド
GY、パーマネントカーミンBS、ジスアゾエロー及びジスアゾオレンジ等のア

ゾ系化合物、ペリノンオレンジ等のペリノン系化合物、ペリレンスカーレット及びペリレンマルーン等のペリレン系化合物、キナクリドンレッド及びキナクリドンバイオレット等のキナクリドン系化合物、イソインドリノンエロー等のイソインドリン系化合物、ジオキサジンバイオレット等のジオキジン系化合物、キノフタロンエロー等のキノフタロン系化合物、更には、キノン系化合物、キノンイミン系化合物、スクワリリウム系化合物、メロシアニン系化合物、キサンテン系化合物、ポルフィリン系化合物、C. I. バットブラウン5及びC. I. バッドダイ等のインジゴ系化合物、アルゴスカーレットB及びインダンスレンスカーレットR等のペリレン系化合物、オキサジン系化合物、ジケトピロロール系化合物、及びアントラキノン系化合物及びそれらの誘導体を例示できる。その他、金属錯体有機色素として、クロロフィル及びその誘導体、ルテニウムートリス(2, 2' -ビスピリジル-4, 4' -ジカルボキシレート)、ルテニウムーシスージチオシアノービス(2, 2' -ビスピリジル-4, 4' -ジカルボキシレート)、ルテニウムーシスージアクアービス(2, 2' -ビスピリジル-4, 4' -ジカルボキシレート)、ルテニウムーシアノートリス(2, 2' -ビスピリジル-4, 4' -ジカルボキシレート)、シスー(SCN⁻)₂ビス(2, 2' -ビスピリジル-4, 4' -ジカルボキシレート)ルテニウム、及びルテニウムーシスージシアノービス(2, 2' -ビスピリジル-4, 4' -ジカルボキシリレート)、及びルテニウム(II)(4, 4' -ジカルボキシ-2, 2' -ビスピリジル)₂(SCN)₂等のルテニウムビスピリジル錯体、1, 2-ビス(ベンゾオキサゾリル)エチレン誘導体及び4-メトキシ-N-メチルナフトル酸イミド等の蛍光増白化合物、3-エチル-5-[4-(3-エチル-2-ベンゾテアゾリリデン)-2-ヘキセニリデン]ローダニン等のローダニン誘導体、4-(ジシアノメテレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン、更には、亜鉛-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体及びヘミン等の鉄、又は亜鉛等を含む錯体を例示できる。

。これら光増感色素の二種以上を適宜組み合わせて用いることも適宜可能である。

本発明で用いる電極層は、カーボン、グラファイト、カーボンナノチューブ、白金、金、銀、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、パラジウム、タンタル、タンゲステン、及びそれらの合金、導電性プラスチックなどを材料として形成する。
5

本発明で用いる電解層としは、斯界に於いて、通常一般に用いられる電解液、固体電解質材料の何れも用いることができる。具体的には、電解液としては、例えは、一種又は二種以上の電気化学的に活性な塩と、一種又は二種以上の酸化還元系を形成する化合物との混合物を、それら化合物が溶解する溶媒、例えは、アセトニトリル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、メタノール、エタノール、ブタノール等の溶媒に溶解した溶液が用いられる。電気化学的に活性な塩としては、テトラ-n-プロピルアンモニウムアイオダイド等の四級アンモニウム塩等を例示できる。又、酸化還元系を形成する化合物としては、キノン、ヒドロキノン、沃素、沃化カリウム、臭素、及び臭化カリウム等を例示できる。又、固体電解質材料としては、ジルコニア系固体電解質、ハフニウム系固体電解質、ゲル電解質などの他、ポリエチレンオキサイドやポリエチレンなどの高分子側鎖にスルホンイミド塩やアルキルイミダゾリウム塩、テトラシアノキノジメタン塩、ジシアノキノジイミン塩などの塩を持つ固体電解質などを例示できる。
10
15
20

又、本発明で用いる接着剤としては、斯界に於いて、通常一般に用いられるものを用いることができる。具体的には、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系接着剤、アルキド系接着剤、アクリルエステル、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリスチレン、合成ゴム、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエ

ステル樹脂、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤から選ばれる一種又は二種以上の化合物を適宜用いることができる。結着剤は、半導体粒子懸濁液(コロイド液)の粘度を高め、乾燥後の半導体層の均質化、連続化及び緻密化を可能とするものである。これら結着剤の使用濃度は、その種類にも依存するが、通常、半導体粒子全重量に対して、1乃至99重量%、より望ましくは、20乃至40重量%の範囲とする。前記結着剤の内、ポリエチレングリコールが特に望ましく、通常、分子量100乃至100,000のものが使用され、望ましくは、分子量500乃至50,000、より望ましくは分子量10,000乃至30,000のものが好適に使用される。

次に、前記した材料を用いて本発明の太陽電池を製造する方法について第1図を参照しながら具体的に述べる。先ず、適宜の基板1、1'上に透明導電膜層2をスプレー-パイロリシス法、スパッタリング法、真空蒸着法、化学蒸着法(CVD法)などの公知の方法により配置する。形成した透明導電膜層2を第1図の透明導電膜層切除部位aに示すように、機械的又は化学的に部分切除／除去して、基板1、1'上に複数の区画に絶縁区分された透明導電膜層2を形成させる。複数の区画に絶縁区分された隣接する透明導電膜層2同士は、互いに電気的に絶縁された状態にある。又、基板1、1'上に複数の区画に区分された透明導電膜層2を配置するに際し、基板1、1'上に形成すべき所望の複数の区画に絶縁区分する部分に透明導電膜層2が形成されないように、予め、型枠を基板1、1'上に密着配置するか、マスキング処理した後、前記方法により透明導電膜層2を形成することにより、基板1、1'上に複数の区画に絶縁区分された透明導電膜層2をより容易かつ低成本で配置することができる。次いで、前記複数の区画に絶縁区分された透明導電膜層2上に、第1図に示すように、半導体層3、電極層4を下

記に示す手法により形成する。

即ち、電極層4を形成する方法としては、透明導電膜層2上の所定の位置に、金属塩や有機金属化合物を含む溶液を塗布し、乾燥し、焼成するなどの加熱処理や活性化光線などの電磁波を照射したり、スプレー——パイロリシス法、スパッタリング法、真空蒸着法、化学蒸着法(CVD法)などの公知の方法を採用することができる。電極層4の厚みは、通常、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 100nm 以下、より好ましくは、 10nm 以下、更に好ましくは、 $10\sim0.1\text{nm}$ の範囲とする。尚、電極層4は本発明に於いては必須ではないものの、導電性、反射性、耐腐食性、電子の移動性を高める目的で形成するのが望ましい。

半導体層3を形成する方法としては、例えば、先ず、半導体粒子を含有する懸濁液を、透明導電膜層2を付与した基板1、1'上に、湿膜厚で、 0.1 乃至 $1,000\mu\text{m}$ 、好ましくは、 1 乃至 $500\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 1 乃至 $300\mu\text{m}$ 、更に好ましくは、 1 乃至 $100\mu\text{m}$ となるようにコーティングする。コーティングするに際しては、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーティング法、スクリーン印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、ブレードコート、バーコート、及びCVD法等の従来公知の方法を適宜採用できる。その後コーティング層を乾燥し、常法に従って焼成(薄膜多孔化)し、室温まで冷却して半導体層3を得る。斯くして得られる半導体層3の厚みは、通常、 0.01 乃至 $1,000\mu\text{m}$ の範囲にある。次いで、半導体層3上に、必要に応じて、光エネルギー変換効率を高める目的で、光増感色素をドープさせることができる。光増感色素をドープさせる方法としては、前記コーティング方法を適宜採用できる。この際、光増感色素は、予め適宜溶媒に溶解した状態、又は、過飽和の状態で使用する。溶媒としては、光増感色素が溶解し得る溶媒であれば特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、

1-プロパノール、2-プロパノール、イソプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペニチルアルコール、及びベンジルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、シクロヘキサンノール、アセトン、アセトニトリル、アニソール、ピリジン、フェノール、ベンゼン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、ナフタレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、クレゾール、エーテル、ジエチルエーテル、ジフェニールエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジオキサン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、シクロヘキサン、四塩化炭素、蠟酸、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、ニトリル、ニトロ化合物、アミン、及び硫黄化合物等の有機化合物、更には、エテレングリコール及びプロピレングリコール等のグリコール類等から選ばれる一種又は二種以上の溶媒、又はこれらの混液を用いる。これら溶媒と混液は、使用前、脱水処理して用いるのが望ましい。光増感色素は、半導体層の比表面積 1 cm^2 当たり、 $10\text{ }\mu\text{g}$ 以上、望ましくは、 $50\text{ }\mu\text{g}$ 以上、より望ましくは、 $70\text{ }\mu\text{g}$ 以上となるようにコーティング等により形成する。光増感色素の使用量に上限はないが、経済性の観点から考慮されるべきである。又、必要に応じて、半導体層3中の半導体粒子同士の接点接触部分の内部抵抗を低減する目的で、例えば、半導体層3が TiO_2 粒子から構成される場合には、 TiCl_4 を冷水又は温水中に滴下して TiOH にした後、これに半導体層3を浸漬してネッキング処理を施すこともできる。このネッキング処理は、使用する半導体粒子の種類に応じて適宜実施する。次いで、このようにして得られる半導体層3を不導体化する。この処理は、電解層5が電解液の場合、電解液が半導体層

3を透過して基板1、1'上に形成された透明導電膜層2と直接接触するのを防止するための処理であって、この目的を達成し得る限り、その処理法は特に限定されず、通常、不導体化剤を半導体層3上に滴下、噴霧、ドープ、吸着又は塗布することより行う。不導体化剤としては、例えば、4-テトラブチルピリジン等のピリジン化合物、カルボキシル基を有するか、チタン原子に結合する官能基を有する色素を例示することができる。

第1図に示すように、一方の基板1上に位置する半導体層3と、他方の基板1'上に位置する透明導電膜層2又は電極層4との間隔は、通常、約10乃至1,000μm、望ましくは、約50乃至500μmの範囲に設定する。第1図に於いては、半導体層3と電極層4とは3組(3組の太陽電池セル)となっているが、本発明に於いては2組以上であれば何組でもよい。対を為す半導体層3と電極層4の組数を増減することにより、本発明の太陽電池の電圧、電流を適宜設定することが可能である。又、光エネルギー変換効率、起電力を高める目的で、前記した個々の太陽電池セルを、異なる波長領域に吸收ピークを有する複数の光増感色素のいずれかをドープさせた半導体層を有する複数の波長分割セルを並列乃至直列接続した太陽電池セルとすることもできる。

このようにして得られた電極層4を有することもある、透明導電膜層2及び半導体層3を形成した基板2枚を、第1図に示すように、半導体層3と、電極層4を有することある透明導電膜層2とが互いに対向するよう一一定間隔を置いて配置し、基板1、1'の両端をスペーサー7、7'により封止して、電解層5を保持するための間隙(空間)を形成させる。スペーサー7、7'は非導電性の材料で、適度の強度と電解層を保持し得る材料であれば何でもよい。好適には、太陽電池の光エネルギー変換効率を高める目的で、透明性材料からなるスペーサー7、7'が望ましい。次

いで、基板 1 又は基板 1' の適宜ヶ所に貫通孔を穿孔(第 1 図には図示しない)し、前記間隙に常法により、電解層 5 として、電解液又は固体電解質を用いることができる。例えば、本例において、電解層 5 として電解液を用いる場合には、スペーサー 7 を形成した後、或いは、スペーサー 7'
5 を形成する前にスペーサー 7' を形成するために適宜設けた開口部から電解液を注入することも随意である。この際、スペーサー 7' を形成するための開口部を電解液に浸漬し、電解液を毛細管現象を利用して間隙内に浸透注入させ、次いで開口部をスペーサー 7' により封止することも可能である。又、スペーサー 7、7' を部分的に切除して開口し、その何れ
10 かの開口部を電解液に浸漬し、他方の開口部から強制的に吸引して電解層 5 を満たした後、前記開口部を封止することも可能である。この方法は、電解層 5 に充填する物質の粘性が高い場合に有効である。又、第 1 図に示す絶縁性隔壁 6、6a は必須ではないが、絶縁性隔壁 6、6
15 a を設ける場合には、対向する一対の透明導電膜層 2 と半導体層 3 からなる間隙が構成され、これにより、電解層中の好ましくない電荷移動を制限し、太陽電池の発電効率をより高めることができる。

又、第 1 図に示す本発明の太陽電池の光エネルギー変換効率や起電力を安定化又は高める目的で、第 1 図の太陽電池における 3 個の太陽電池セルのそれぞれを、第 2 図に示すように、青色波長領域、緑色波長領域、又は赤色波長領域に主たる吸収ピークを有する光増感色素をドープさせた3 種類の半導体層(3a、3b、3c)を有する3 個の波長分割セルに分け、これら 3 個の波長分割セルを第 2 図に示すように並列接続して、全体として、合計 9 個の波長分割セルから構成される太陽電池とすることもできる。この第 2 図の太陽電池は、第 1 図の太陽電池の製造方法に準じて製造することができる。第 2 図の太陽電池においては、1
20 セット 3 個の波長分割セルを並列接続することにより、各波長分割セル
25

を流れる電流のばらつきに起因する動作不安定性の問題を解消する工夫が為されている。第2図の太陽電池において、電解層5としては電解液、固体電解質材料のいずれも用いることができる。又、前記波長分割セル個々の最大起電力(開放電圧 V_{oc})は、通常、±0.1V程度の範囲とするのが好ましい。第2図における波長分割セルにおいて、必要に応じて、青色波長領域、緑色波長領域、又は赤色波長領域に主たる吸収ピークを有する光増感色素をドープさせた3種類の半導体層(3a、3b、3c)のいずれか2種類の半導体層のみを用いたり、前記長青色波長領域、緑色波長領域、又は赤色波長領域以外の波長領域に主たる吸収ピークを有する他の光増感色素をドープした1種以上の半導体層を任意の順序で組み合わせて用いることも隨意である。

又、第1図に示す本発明の太陽電池の光エネルギー変換効率や起電力をより安定化したり高める目的で、第3図に示すように、青色波長領域、緑色波長領域、又は赤色波長領域に吸収ピークを有する光増感色素をドープさせた3種類の半導体層(3a、3b、3c)を有する3個の波長分割セル(1セット)を、第3図に示すように直列接続して、複数個の波長分割セルから構成された太陽電池とすることもできる。第3図に示す太陽電池も第1図の太陽電池の製造方法に準じて製造することができる。具体的には、第1図の太陽電池の製造方法において、電解層として固体電解質材料を用い、基板1、1'上に透明導電膜層2、半導体層3a、3b、3c、電極層4、及び電解層5を第3図に示す順序で配置し、基板1、1'間に形成される空間をスペーサ7、7'で封止することにより製造することができる。第3図の太陽電池は、3種類の波長分割セルを3連直列接続すると共に、これら3種類の波長分割セルを1セットとし、複数のセットを直列接続し、全体として9セットからなる太陽電池である。第3図の太陽電池において、電解層5は電解液を用いて構成することも

できるが、固体電解質材料で構成するときには、第3図に示す1セット3個の波長分割セルを垂直方向に積層して、それらのパッキング密度を高め、太陽電池のコンパクト化と動作安定性を高めることができると共に、
5 公知の印刷法を適用して大量、安価に容易に製造できるとの利点がある。又、前記波長分割セル個々の最大起電力は、通常、±0.1V程度の範囲とするのが好ましい。尚、第2図及び第3図に示す絶縁性隔壁6、6a～6gは、構成上必須ではないが、電解層中の好ましくない荷電移動を制限し、太陽電池の発電効率を高める利点がある。本発明の太
10 太陽電池における電子(e)の流れ図は、第1図、第2図及び第3図に示すとおりである。

又、本発明の太陽電池が奏する作用効果について述べるに、従来の太陽電池にあっては、太陽電池を直列接続するときには、第4図に示すように、基板1、1'、透明導電膜層2、半導体層3、電極層4、電解液5、スペーサー7、7'からなる複数個の太陽電池セルを個別に製造して、
15 それらを導電性材料8により直列接続する工程が不可欠であった。斯かる操作は極めて煩雑な作業を要し、斯かる作業に要するコストは、太陽電池の製造コストの約20%を占めていた。

これに対し、上記したように、本発明の太陽電池は、工業的大量生産に適した構造であることから、低コストで製造し得るとの優れた利点を有しており、従来の太陽電池の製造コストを、好適には、約20%削減できることの優れた作用効果を奏するものである。更に、本発明の太陽電池は、単に製造コストが低いだけでなく、光エネルギー変換効率、耐久性、動作安定性の点でも優れた太陽電池である。

したがって、本発明によれば、太陽電池を用いる装置及び電力を必要とする種々の装置の製造コストを低減できることとなる。本発明の太陽電池を適用することのできる装置、器具、物品の具体例としては、例えば、
25

屋根瓦、窓ガラス、ブラインド、庭園用照明、及び外壁等の各種建材、及び電力を必要とする電卓、文具、時計、携帯電話を含む電話機、ファックス、コピー機、ラジオ、CDプレーヤー、MDプレーヤー、DVDプレーヤー、テレビ、ビデオ、パソコン、パソコン周辺器機、ビデオ、オーディオ器機、
5 ゲーム器機、電子体温計、電子万歩計、電子体重計、懐中電灯、洗濯機、電子レンジ、掃除機、加湿器、炊飯器、電気スタンド、空調・換気装置類、及び室内外照明装置等の電気製品類、携帯電話、通信器機、楽器、精密器機・機械、街灯、玩具類、更には、広告塔・パネル・掲示板、道路標識、誘導灯、ブイ及び灯台等の表示・標識類、大工
10 左官用品、電動車椅子、自転車、自動車、重機、船舶、飛行機、人工衛星、宇宙船或いは宇宙ステーション等の電動器機・機械類及び動力器機・機械類、加えて、ソーラー発電機を含む発電器機類、電力供給装置類、及び太陽熱利用システム等の極めて幅広い分野に応用することができる。更に、本発明の太陽電池は、電気二重層コンデンサ、
15 鉛蓄電池、ニッケルーカドミウム蓄電池、ニッケル水素蓄電池、リテウムイオン蓄電池、リチウム蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池、ポリマー蓄電池、及び超伝導フライホイル蓄電池等の汎用の蓄電手段、交流／直流変換手段、電圧制御手段、及び電流制御手段等と適宜組み合わせて、発電した電力を連続的又は間欠的に、電力必要とする前述の装置、器機、機材、機械等に効率的に供給することができる。又、本発明の太陽電池による太陽光の利用効率を高めるために、日中の太陽光の動きを追尾する手段を適宜設けることもできる。又、本発明の太陽電池は、太陽光の他、室内／室外照明等の人工光を活用することもできる。
20 以下、実験例及び実施例により、本発明の太陽電池について詳細に説明する。

実験例 太陽電池

基板としてのガラス板上に透明導電膜層を形成させた基板1(『TCO』)、(旭ガラス(株)製、フッ素ドープSnO₂、厚さ1.1mm、ヘイズ率10%)を用い、ミニルータを用いて第5図のAに於ける基板1のaの部分の二酸化錫膜層を削除し、中性洗剤、アルコール系中性洗剤、純2-プロパンール中で1分間超音波洗浄した。次いで、剥離可能な粘着テープで電極層としての白金スパッタリング面以外をマスキングし、スパッタリング法により白金を5nm厚となるように基板1上に部分的に成膜(第5図のAに於けるA(b)、A(c))した。その後、粘着テープを剥がし、アナターゼ型TiO₂ペースト(粒径24μm:12μm=4:1)に対して、ルチル型TiO₂(平均粒径100μm)を5%(w/w)及びポリエチレングリコールを20%(w/w)添加した組成物を、ドクターブレード法で基板1上に成膜し、450℃で30分間焼結し、膜厚約10μmの半導体層(第5図のAに於けるA(d))を形成させた。得られた焼結基板を80℃まで冷却した後、光増感色素(商品名『NK-2071』、((株)林原生物化学研究所製))を3.0×10⁻⁴M含有する蒸留エタノール溶液に12時間浸漬して、半導体層に光増感色素を担持させた。その後、基板1上の過剰量の光増感色素を乾燥エタノールを用いて洗い流し、窒素ガス気流中で乾燥させ、4-tert-ブチルビリジン中に15分間浸漬処理し、第5図のAに示す半導体層(A(d))、電極層(A(b)、A(c))を形成した基板Aを調製した。前記第5図のAと同様にして、第5図のBに於ける半導体層B(d)、B(e)、電極層B(c)を形成した基板Bを調製し、これら基板A、Bを、それら基板上の半導体層と電極層、即ち、A(d)とB(c)、A(b)とB(d)、A(c)とB(e)とがそれぞれ互いに対向するように、基板A、Bを安定に保持するためのスペーサーフとしての『ハイミラン』(厚さ0.05mm、デュポン社製ポリエチルフィルム)を基板A、Bの間に挟み、これら基板A、BとをWクリップで仮

固定し、130°Cで10分間加熱して、『ハイミラン』を基板A、Bに融着させて、電解層としての間隙を形成させた。その後、形成された間隙に、電解液(I_2 を30mM及びLiIを300mM含有するCH₃CN／3-メチル-2-オキサゾリジノン(=1:1(体積比))溶液を基板A上に予め穿設しておいた電解液注入孔(第5図のAに於けるf1、f2、f3、f4)から注入し、これら電解液注入孔をテフロン製テープで封止して、基板の両面からの光の入射が可能な本発明の太陽電池を得た。尚、第1図のように、絶縁性隔壁6、6a(第5図の斜線部)を設ける場合には、第5図に示す電解液注入孔(f1～f4)を設ける代わりに、スペーサーフに予め部分的に複数の開口部を設け、その何れかの開口部を電解液に浸漬し、他の開口部から強制的に吸引して、電解層に電解液を基板A、B間に形成された間隙(電解層)に注入することができる。

次いで、150Wキセノンランプ(ウシオ電機株式会社製)を略30mmφに集光し、ショットKG-5フィルタを用いて得られるエアー・マス(AM)1.5(100mW/cm²)に相当する人工太陽光を本実験例で作製した太陽電池に照射したところ、当該太陽電池は約2.1V、80乃至100mAの電気出力で安定に動作した。

実施例 太陽電池

第6図に示す本発明の太陽電池を下記の手順により製造した。即ち、半導体層を構成する半導体粒子として、平均粒径15nmのアナターゼ型二酸化チタンを20%(w/w)含む塩酸水溶液(pH1)にコロイド状に懸濁し、この懸濁液に、予め塩酸水溶液(pH1)に溶解した接着剤としてのポリエチレングリコール(分子量20,000)を半導体粒子に対して10%(w/w)となるように加え懸濁した。得られた懸濁液を、基板としてのガラス板上に透明導電膜層を形成させた基板1(『ASAHI-TCO』)、(

旭ガラス(株)製、フッ素ドープSnO₂、厚さ1.1mm、ヘイズ率10%)の■部にスクリーン印刷した。風乾後、真空焼成炉(デンケン社製『KDF-75』)を用いて、常圧下、昇温速度20.5°C/分で室温から450°Cまで昇温した後、更に450°Cで30分間焼成し、炉内温度が室温になるまで自然放置して膜厚約5nmの半導体層(■の部分)を成形させた。次いで、光増感色素として、ルテニウム(II)(4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジル)₂(SCN)₂を試薬特級メタノールに過剰量加えて過飽和溶液とし、この過飽和溶液を用いて、ディッピング法により、前記焼成済み基板上に形成した半導体層に光増感色素を担持させた。残存するメタノールを風乾除去した後、4-テトラブチルピリジンを半導体層上に滴下して、半導体層表面を不導体化して、複数の半導体層と、半導体層を形成していない複数の透明導電膜層(□の部分)とを配置した基板を得た。尚、導電性、反射性及び耐腐食性を付与することを目的に、第6図中、半導体層を形成していない透明導電膜層に、白金、金、銀又は透明伝導性プラスチック等の適宜電極層を積層配置することも適宜実施できる。次いで、第6図中、透明導電膜層を部分的に絶縁するための透明導電膜層切除部位a1~a14及びb1~b18を亜鉛粉末を用いた化学的エッティング法で除去し、横方向に隣接する□と□との間及び■と■との間、更に、縦方向に□■の順序で隣接配置している□と■との間を絶縁させた。尚、第6図中、透明導電膜層切除部位b1~b14は設けても設けなくても良い。

このようにして得られる透明導電膜層、半導体層を形成した基板2枚を、それら基板上の半導体層(■)と透明導電膜層(□)とが互いに対向するように配置し、スペーサー7として『ハイミラン』を2枚の基板の間に挟んでWクリップでこれらを仮固定し、130°Cで10分間加熱して、『ハイミラン』をこれら基板に融着させた。その後、電解液(I₂を30mM及びLiIを

300 mM含有するCH₃CN／3-メチル-2-オキサゾリジノン(=1:1(体積比))溶液を基板上の適宜ヶ所に穿設した複数の電解液注入孔(図示しない)から注入し、その後、これら電解液注入孔を封止剤で封止し、基板の両面からの光の入射が可能な本発明の太陽電池を得た。

- 5 本実施例の太陽電池の起電力は、基板上に形成する半導体層(■)と透明導電膜層(□)の数を適宜増減することにより、容易に増減させることができる。又、本発明の太陽電池は、動作性、安定性良好な太陽電池で、従来の太陽電池と比べ、工業的に低コストで容易に製造できるとの優れた利点を有している。

10

産業上の利用の可能性

- 以上説明したとおり、本発明の太陽電池は、従来の太陽電池と比べ、工業的加工適正の著しく優れた低コストで容易に製造できる太陽電池である。又、本発明の太陽電池は、光エネルギー変換効率、耐久性
15 、動作安定性も優れていることから、斯かる太陽電池を電力発生装置として設けてなる装置、電力を必要とする高品質の各種装置を安価に提供することを可能とするものである。このように、本発明が斯界に与える影響は極めて大きいと言える。

請求の範囲

1. 一対の基板上にそれぞれ少なくとも2つの区画に絶縁区分された透明導電膜層区画を配置し、同一基板上に位置する少なくとも1区画の透明導電膜層区画上に半導体層を部分的に積層配置し、一方の基板上に配置した同一の透明導電膜層区画上に位置する透明導電膜層と半導体層が、他方の基板上に配置した透明導電膜層区画上に位置する半導体層と、この他方の半導体層が位置する基板上に配置した透明導電膜層区画とは異なる他の透明導電膜層区画上に位置する透明導電膜層と、それぞれ対向するように配置してなる太陽電池。
2. 基板が透明基板であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の太陽電池。
3. 基板の両面からの光の入射が可能なことを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の太陽電池。
4. 半導体層と対抗する透明導電膜層上に電極層を積層したことを特徴とする請求の範囲第1項、第2項又は第3項に記載の太陽電池。
5. 電極層が、カーボン、グラファイト、カーボンナノチューブ、白金、金、銀、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、パラジウム、タンタル、タングステン、及びそれらの合金、導電性プラスチックから選ばれる一種又は二種以上の材料からなる電極層であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の太陽電池。
6. 半導体層が光増感色素及び／又は接着剤を含んでなることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項に記載の太陽電池。
7. 対向配置した一対の基板の間に形成される間隙が仕切られていないことを特徴とする請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項

又は第 6 項に記載の太陽電池。

8. 対向配置した一対の基板の間に形成される間隙が、対向して対を
為す透明導電膜層と半導体層毎に仕切られることにより、1以上の太
陽電池セルを構成していることを特徴とする請求の範囲第 1 項、第 2 項
5 、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項又は第 7 項に記載の太陽電池。

9. 2 個以上の太陽電池セルが直列又は並列接続されていることを特
徴とする請求の範囲第 8 項に記載の太陽電池。

10. 太陽電池セルが、2 個以上の直列又は並列接続された波長分
割セルから構成されていることを特徴とする請求の範囲第 9 項に記載の
10 太陽電池。

11. 電解層として電解液及び／又は固体電解質材料を含んでなるこ
とを特徴とする請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第
6 項、第 7 項、第 8 項、第 9 項又は第 10 項に記載の太陽電池。

12. 透明導電膜層上に半導体層を部分的に積層配置した透明導
電膜層区画を直線上に配置してなることを特徴とする請求の範囲第 1
15 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項、第 8 項、第 9 項、
第 10 項又は第 11 項に記載の太陽電池。

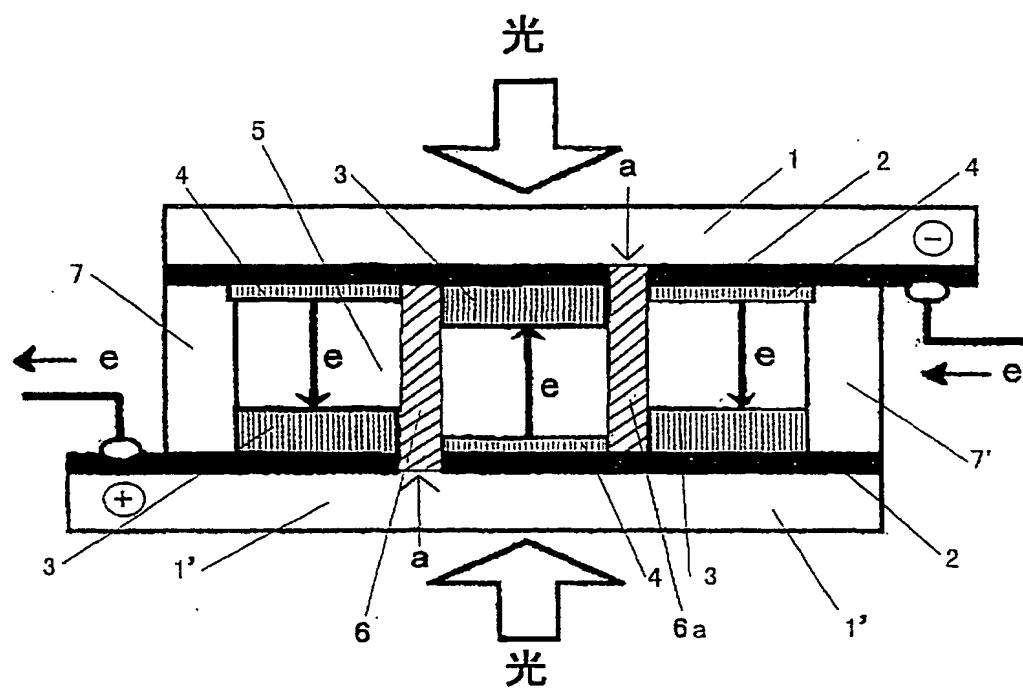
13. 蓄電手段及び／又は直流／交流変換手段を更に設けてなる請
求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項、第
20 8 項、第 9 項、第 10 項、第 11 項又は第 12 項に記載の太陽電池。

14. 日中の太陽の動きを追尾する手段を更に設けてなる請求の範囲
第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項、第 8 項、第 9
項、第 10 項、第 11 項、第 12 項又は第 13 項に記載の太陽電池。

15. 電力発生手段として、請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4
25 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項、第 8 項、第 9 項、第 10 項、第 11 項、第 12
項、第 13 項又は第 14 項に記載の太陽電池を用いる電力供給装置。

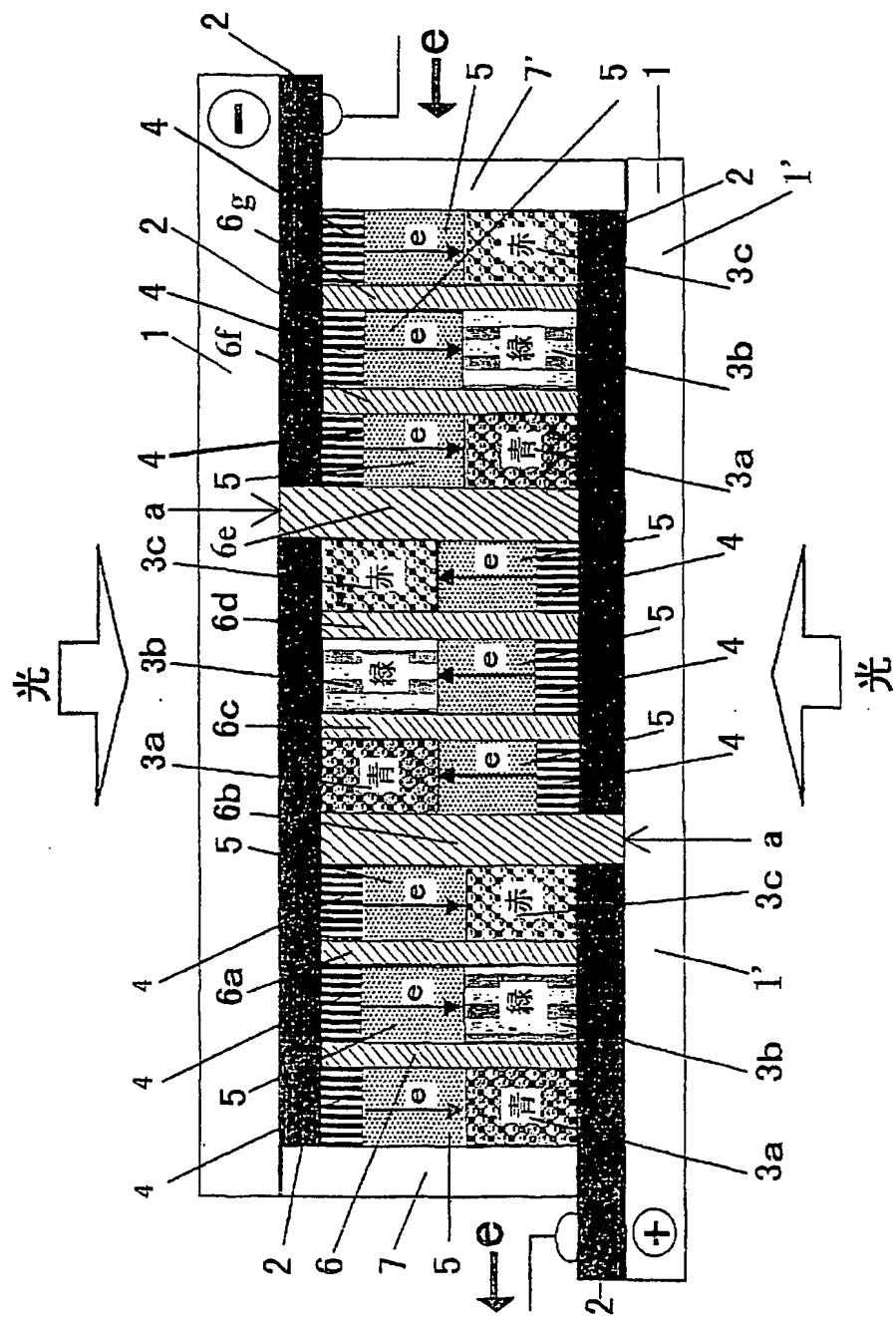
1/6

第1図



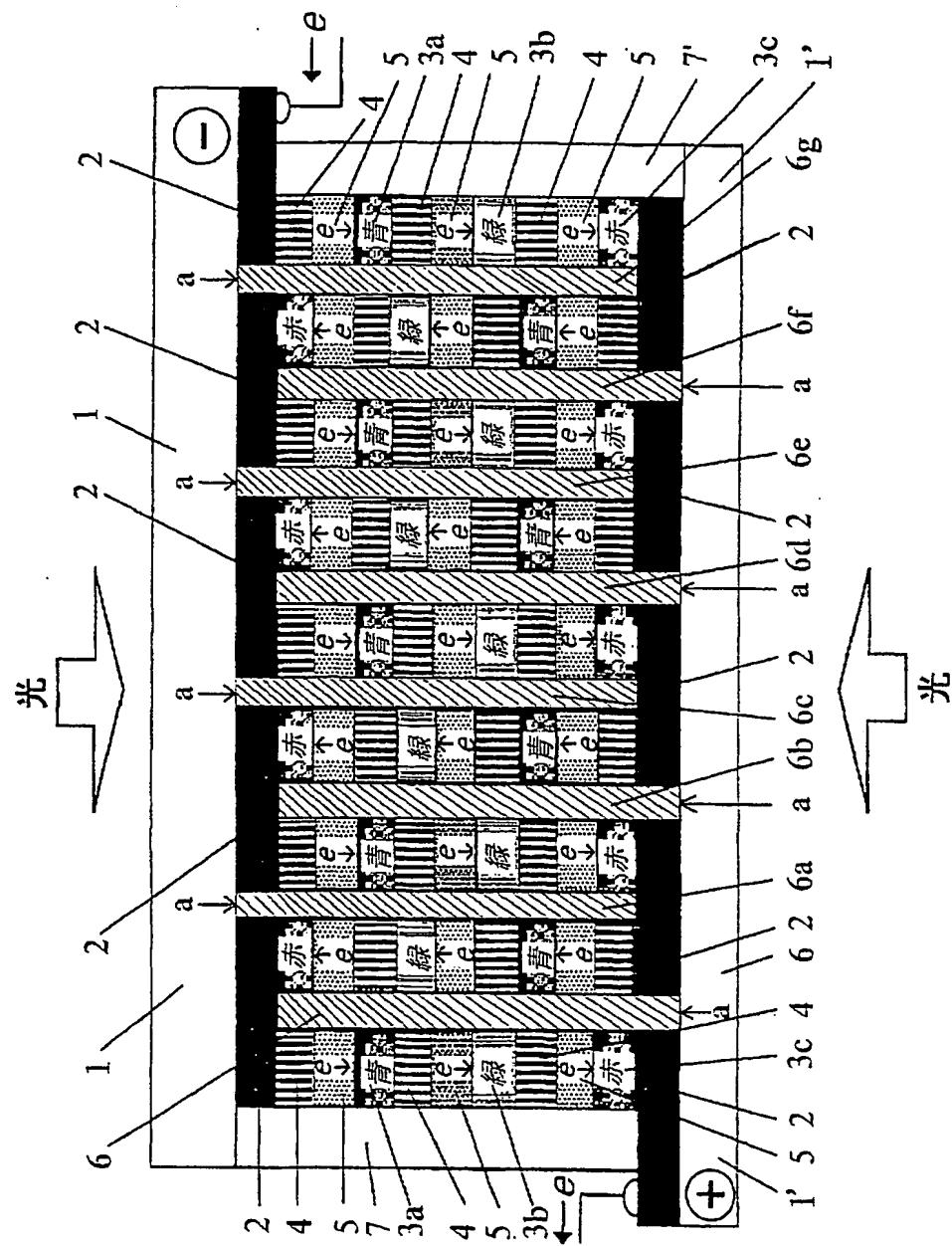
2/6

圖 2 機



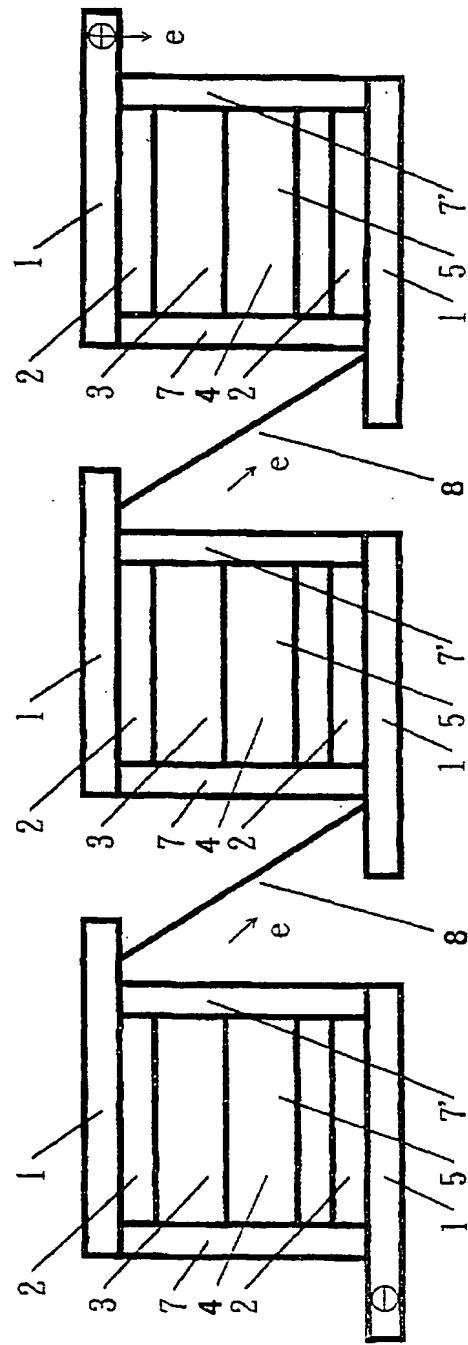
3/6

図3



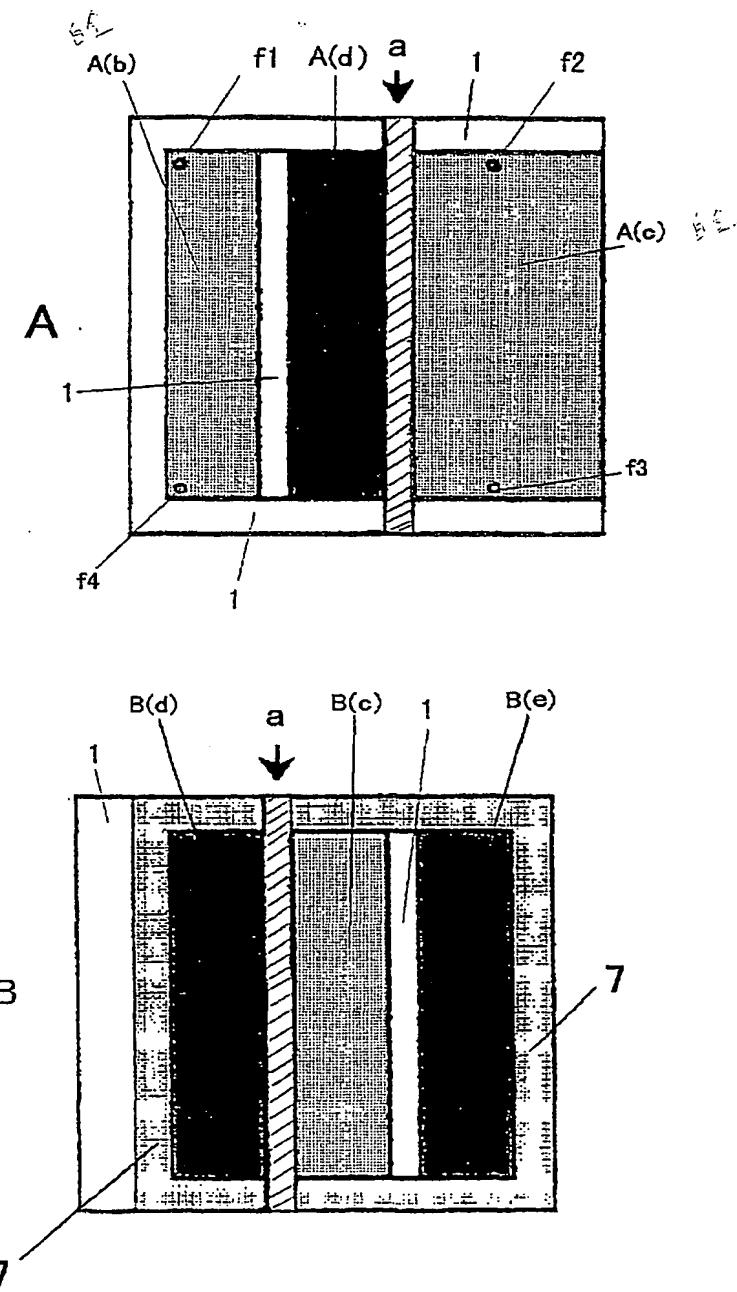
4/6

第4図



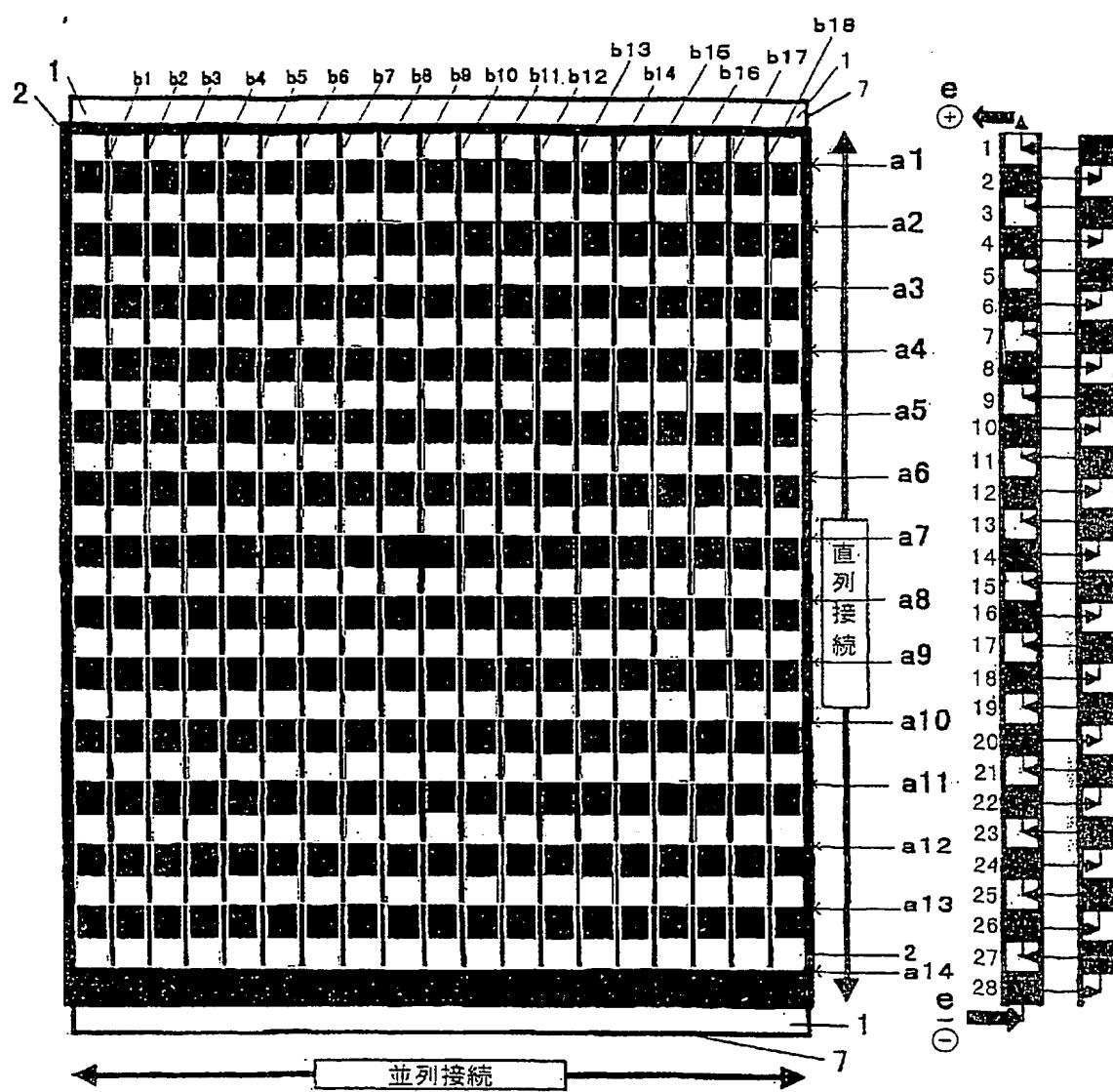
5/6

第5図



6/6

第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L 31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L 31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 642178 A2 (Seiko Instruments, Inc.), 08 March, 1995 (08.03.1995), Figs. 4, 46 & JP 07-122776 A	1-15
A	US 5059786 A (Tak-Kin CHU), 22 October, 1991 (22.10.1991), Fig. 3 (Family: none)	1-15
A	JP 06-112514 A (Semiconductor Energy Lab. Co., Ltd.), 22 April, 1994 (22.04.1994), Par. No. [0025] (Family: none)	1-15
A	JP 2000-268891 A (Toshiba Corporation), 29 September, 2000 (29.09.2000), Par. No. [0027]; Figs. 1, 9 (Family: none)	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
31 January, 2002 (31.01.02)Date of mailing of the international search report
19 February, 2002 (19.02.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11381

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-286479 A (Toshiba Corporation), 13 October, 2000 (13.10.2000), Par. No. [0087] (Family: none)	4
A	JP 11-273753 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 October, 1999 (08.10.1999), Par. No. [0019] (Family: none)	4
A	JP 05-021824 A (Mitsubishi Paper Mills, Ltd.), 29 January, 1993 (29.01.1993), Par. No. [0008] (Family: none)	4
A	EP 579199 A1 (Canon Kabushiki Kaisha), 14 July, 1993 (14.07.1993), Full text; all drawings & JP 06-03734 A & US 5428249 A	6
P	JP 2001-319698 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 November, 2001 (16.11.2001), Full text; all drawings (Family: none)	1-15
P	JP 2001-024253 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.2001), Par. No. [0087] (Family: none)	6
A	US 4037029 A (John Harland Anderson), 19 July, 1977 (19.07.1977), Full text; all drawings & JP 59-158278 U	11-15
A	US 3994012 A (Raymond M. Warner Jr.), 23 November, 1976 (23.11.1976), Figs. 26, 27, 31 & JP 52-101989 A	1

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/11381

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁷ H01L 31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁷ H01L 31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 642178 A2 (SEIKO INSTRUMENTS INC.) 1995. 03. 08 図4, 図4 6 &JP 07-122776 A	1-15
A	US 5059786 A (TAK-KIN CHU) 1991. 10. 22 図3 (ファミリー無し)	1-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 01. 02

国際調査報告の発送日

19.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

柏崎 康司

2K 8310



電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 06-112514 A(株式会社半導体エネルギー研究所) 1994.04.22 段落0025 (ファミリー無し)	1-15
A	JP 2000-268891 A(株式会社東芝) 2000.09.29 段落0027、図1乃至9 (ファミリー無し)	1-15
A	JP 2000-286479 A(株式会社東芝) 2000.10.13 段落0087 (ファミリー無し)	4
A	JP 11-273753 A(積水化学工業株式会社) 1999.10.08 段落0019 (ファミリー無し)	4
A	JP 05-021824 A(三菱製紙株式会社) 1993.01.29 段落0008 (ファミリー無し)	4
A	EP 579199 A1(CANON KABUSIKI KAISHA) 1993.07.14 全文全図 &JP 06-03734 A &US 5428249 A	6
P	JP 2001-319698 A(富士写真フィルム株式会社) 2001.11.16 全文全図 (ファミリー無し)	1-15
P	JP 2001-024253 A(富士写真フィルム株式会社) 2001.01.26 段落0087 (ファミリー無し)	6
A	US 4037029 A(JOHN HARLAND ANDERSON) 1977.07.19 全文全図 &JP 59-158278 U	11-15

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3994012 A (RAYMOND M. WARNER JR.) 1976. 11. 23 図26, 図27, 図31 &JP 52-101989 A	1